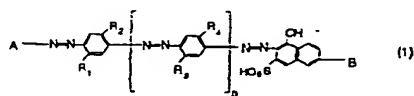

(10) 国際公開番号
WO 01/06281 A1

- 添付公開書類：
一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 01/06281 A1

(54) 発明の名称: 染料系偏光板

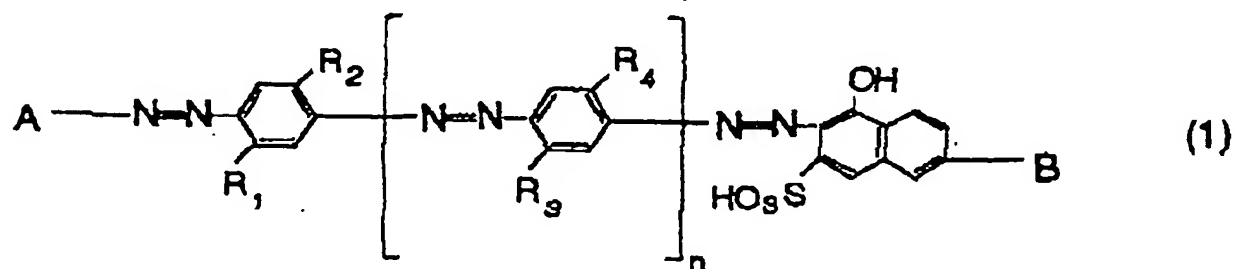


[続葉有]



(57) 要約:

本発明は遊離酸の形で下記式（１）の水溶性染料またはこの銅錯塩染料を含有するポリビニルアルコール系偏光膜若しくは偏光板に関するもので、該偏光板は偏光性能と耐久性等に優れ、そして式（１）のＢがベンゾイルアミノ基で、極大吸収波長（ λ_{max} ）が５２０ｎｍ以上５８０ｎｍ未満である水溶性染料を含有するとき、緑色チャンネル部に用いる液晶プロジェクタ用偏光板である。



明 細 書

染料系偏光板

技術分野

本発明は、新規なポリビニルアルコール系偏光板に関するものである。さらに、液晶プロジェクタ用偏光板及びカラー液晶プロジェクタに関し、特に明るさと偏光性能のいずれもが良好な緑色チャンネル用に適した液晶プロジェクタ用偏光板及びこの偏光板を使用したカラー液晶プロジェクタに関する。

背景技術

光の透過・遮へい機能を有する偏光板は、光のスイッチング機能を有する液晶とともに液晶ディスプレイ（LCD）の基本的な構成要素である。このLCDの適用分野も初期の頃の電卓および時計等の小型機器から、ノートパソコン、ワープロ、液晶プロジェクタ、液晶テレビ、カーナビゲーションおよび屋内外の計測機器等の広範囲に広がり、使用条件も低温～高温、低湿度～高湿度の幅広い条件で使用されることから、偏光性能が高くかつ耐久性に優れた偏光板が求められている。

現在、偏光板は延伸配向したポリビニルアルコール又はその誘導体のフィルムに、偏光素子としてヨウ素や二色性染料を含有せしめて製造される。あるいは、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸又はポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエン系のフィルムなどから製造される。これらのうち、偏光素子としてヨウ素を用いたヨウ素系偏光板は、初期偏光性能には優れるものの、水および熱に対して弱く、高温、高湿の状態で長時間使用する場合にはその耐久性に問題がある。耐久性を向上させるためにホルマリン、あるいは、ほう酸を含む水溶液で処理したり、また透湿度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法などが考えられているが十分とはいえない。一方、偏光素子として二色性染料を用いた染料系偏光板はヨウ素系偏光板に比べ、耐湿性および耐熱性は優れるものの、一般に初期偏光性能が十分ではない。

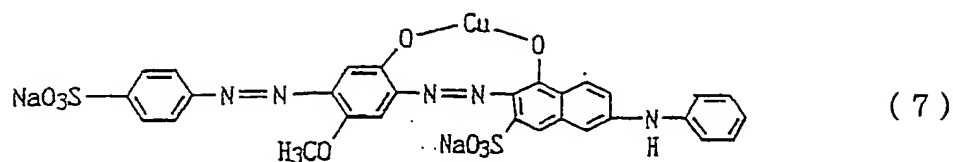
また、高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光板において、2枚の偏光板をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態（直交位）で、可視光領域、特に400～700nmの波長領域における特定波長の光漏れ（色漏れ）があると、偏光板を液晶パネルに装着したとき、暗状態において液晶表示の色相が変わってしまうことがある。そこで、偏光板を液晶表示装置に装着したとき、暗状態において特定波長の色漏れによる液晶表示の変色を防止するためには、高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光板において、可視光領域、特に400～700nmの波長領域における直交位の透過率（直交透過率）を一様に低くしなければならない。

また、カラー液晶投射型ディスプレイ、即ちカラー液晶プロジェクタの場合、その液晶画像形成部に偏光板を使用するがその偏光板により光が大幅に吸収されること、および0.9～6インチの小面積の画像を数10インチ乃至100数十インチ程度まで拡大すること等により明るさの低減は避けられず、その為光源としては高い輝度のものが使用される。しかも液晶プロジェクタの一層の明るさの向上要望は根強く、その結果として自ずと、使用する光源強度は益々強くなってきている。

ところで、一般にカラー液晶プロジェクタの液晶画像形成部には、偏光板として、偏光性能の良好なニュートラルグレーの沃素系偏光板が使用されていた。しかし、沃素系偏光板は沃素が偏光子であるが故に耐光性、耐熱性、耐湿熱性が十分でないという問題がある。この問題を解決するため、染料系の二色性色素を偏光子としたニュートラルグレーの偏光板が使用されるようになってきたが、ニュートラルグレーの偏光板は、可視光波長領域（400～700nm）全域での透過率、偏光性能を平均に向上させるべく、3原色の色素を組み合わせる使用とする。このため、カラー液晶プロジェクタのように、より明るくという市場の要求に対しては、光の透過率が悪く、明るくするためには光源強度をより高くしなければならないという問題がある。この問題解決のため、3原色に対応した、即ち、青色チャンネル用、緑色チャンネル用、赤色チャンネル用という3つの偏光板が使用されるようになってきた。

偏光板の製造に用いられる染料としては、例えば特許第2844360号公報

の実施例 1 に下記式 (7) の水溶性染料が記載されている。



しかしながら、前記従来の水溶性染料を含有してなる偏光板は、偏光特性、吸収波長領域、色相等の観点から、需要家のニーズを十分に満足させるに至っていない。

また、カラー液晶プロジェクタの 3 原色に対応した、即ち、青色チャンネル用、緑色チャンネル用、赤色チャンネル用という 3 つの偏光板のうち、緑色チャンネル用（緑色光用）の偏光板に明るさと偏光性能のいずれもが良好なものがなく、その改良が望まれている。

本発明の目的の一つは、優れた偏光性能および耐湿性・耐熱性を有する高性能な偏光板を提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、高分子フィルムに二種類以上の二色性染料を吸着・配向せしめてなる中性色の偏光板であって、可視光領域、特に 400～700 nm の波長領域における直交位の色もれがなく、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性を有する高性能な偏光板を提供することにある。

さらなる目的はカラー液晶プロジェクタの 3 原色に対応した、3 つの偏光板のうち、緑色チャンネル用（緑色光用）の偏光板として明るさと偏光性能のいずれもが良好である高性能な偏光板を提供することにある。

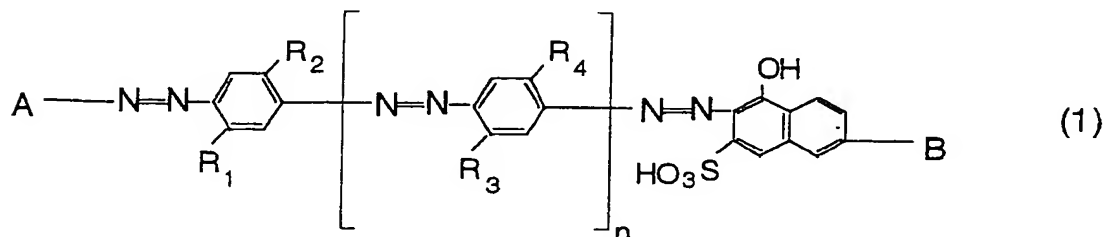
発明の開示

本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、特定の染料を含有する偏光膜及び偏光板が、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性を有することを見だし、さらに、かかる特定の染料とともに、中性色を有する偏光板とするための特定の選択された染料を含有させることにより、偏光性能及び耐久性に優れるとともに、可視光領域における色もれも少ない偏光板とすることができるこ

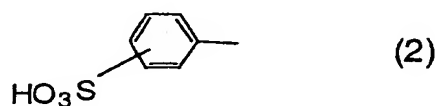
と、また特定の二色性染料を単独でまたは選択された他の染料と組み合わせることにより、明るさと偏光性能のいずれもが良好な緑色チャンネル用（緑色光用）に適した偏光膜及び偏光板が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、

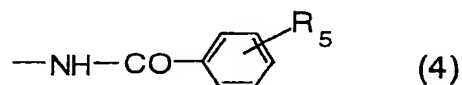
1. 偏光膜基材に、遊離酸の形で下記式（1）



〔式中、Aは下記式（2）

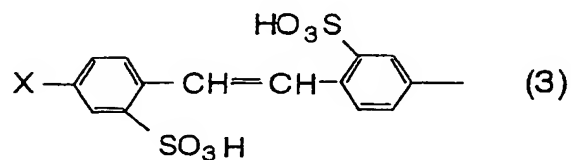


を表し、Aが式（2）の時は、Bは下記式（4）



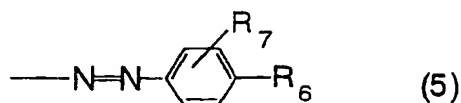
を表し、nは1である。式（4）中、R₅はアミノ基またはヒドロキシ基を表す。

また、Aが下記式（3）



{式（3）中、Xはニトロ基またはアミノ基を表す。}

を表し、Aが式(3)の時は、Bは下記式(5)



を表し、nは0、または1である。{式(5)中、R₆は水素原子、ヒドロキシ基、無置換もしくは置換されたアミノ基、メチル基、エチル基、メトキシ基、またはエトキシ基を表し、R₇は水素原子、ヒドロキシ基、無置換もしくは置換されたアミノ基、メチル基、エチル基、メトキシ基、またはエトキシ基を表す。}

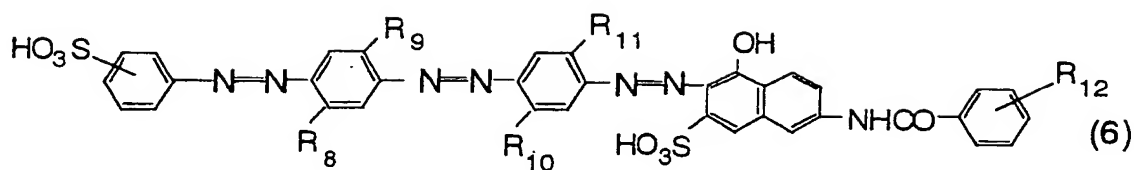
R₁、R₂、R₃、R₄は各々独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基を表す。但し、nが1で、Aが式(2)、Bが式(4)の時はR₁、R₂、R₃、R₄のすべてがメチル基もしくはメトキシ基の場合、及びR₁、R₃がメチル基でかつR₂、R₄がメトキシ基の場合を除く。}

で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を含有することを特徴とするポリビニルアルコール系偏光膜、

2. 上記第1項に記載の式(1)で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を少なくとも1種以上及びそれ以外の有機染料を少なくとも1種以上有することを特徴とする上記第1項に記載のポリビニルアルコール系偏光膜、

3. 上記第1項又は第2項の何れか一項に記載のポリビニルアルコール系偏光膜表面に保護膜を有することを特徴とするポリビニルアルコール系偏光板。

4. 偏光膜基材に、遊離酸の形で下記式(6)



(式中、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} は各々独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基を表す。 R_{12} は水素原子、アミノ基またはヒドロキシ基を表す。)

で表される水溶性染料で、かつ極大吸収波長 (λ_{max}) が 520 nm 以上 580 nm 未満である水溶性染料を含有することを特徴とする緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用ポリビニルアルコール用偏光膜、

5. 上記第4項に記載の式(6)で表される水溶性染料を少なくとも1種以上及びそれ以外の有機染料を少なくとも1種以上有することを特徴とする緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用ポリビニルアルコール用偏光膜、

6. 630 nm ~ 780 nm における直交位の平均光透過率が 60 % 以上である上記第4項または上記第5項に記載の緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用ポリビニルアルコール系偏光板、

7. 上記第4項に記載のポリビニルアルコール系偏光膜表面に保護膜を有することを特徴とする緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用ポリビニルアルコール系偏光板、

8. 上記第7項に記載の偏光板を緑色チャンネル部に有するカラー液晶プロジェクタ、

に関する。

上記式(1)で表される水溶性染料またはその銅錯塩染料を一種以上含有してなる偏光板は、偏光性能に優れ、しかも耐湿性、耐熱性に優れる特徴を有する。さらに、上記式(1)で表される水溶性染料またはその銅錯塩染料を一種以上及び別の有機染料一種以上を含有した偏光板は、偏光性能、耐湿性、耐熱性のいずれにおいても優れ、かつ中性色(グレー)の偏光板であるという特徴を有する。

また上記式(6)で表される水溶性染料で、かつ極大吸収波長 (λ_{max})

が520nm以上580nm未満である水溶性染料を一種以上含有する偏光膜を有する液晶プロジェクタ用偏光板は緑色チャンネル用（緑色光用）の偏光板として明るさと偏光性能のいずれもが良好であり、高性能な偏光板である。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の偏光膜に使用される式（1）で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料について説明する。

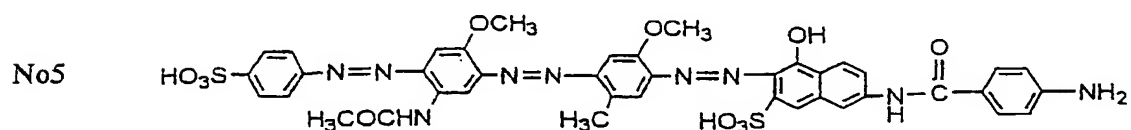
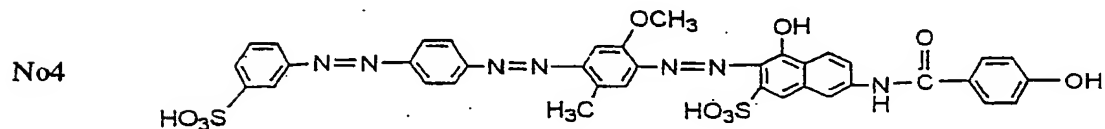
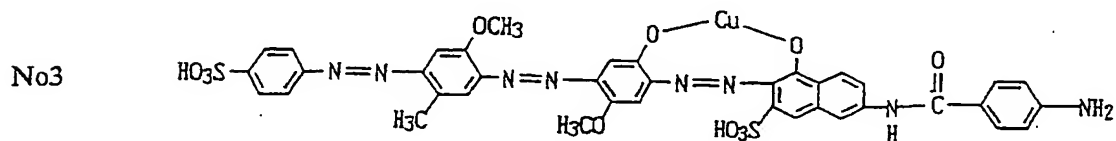
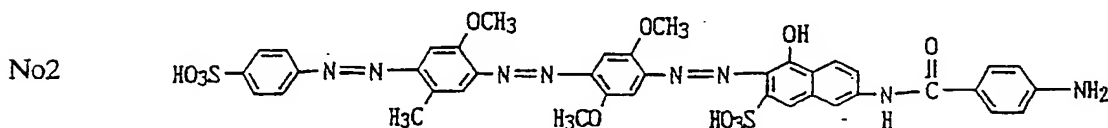
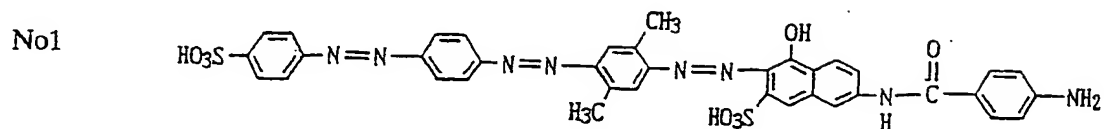
本発明の偏光膜に使用される、式（1）で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料は、Aが式（2）、Bが式（4）、nが1である染料群と、Aが式（3）、Bが式（5）、nが0または1である染料群の2種類であり、いずれも遊離酸の他、塩となっても良い。

塩としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、エタノールアミン塩、アルキルアミン塩等があげられるが、通常ナトリウム塩が好ましい。

また、本発明において、式（1）で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を含有する偏光膜といった場合、通常該染料で偏光膜基材を染色、延伸して得られた偏光膜を意味し、該染料は該膜基材の表面に存在しても又膜内部に存在しても良く、いずれの場合をも含むものである。

本発明で使用する式（1）で表される水溶性染料のうち、Aが式（2）、Bが式（4）、nが1である染料群では、式（2）のスルホン酸基の置換位置はアゾ基に対してパラ位が好ましい。R₁、R₂、R₃、R₄はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基を表し、R₁、R₂がそれぞれ水素原子、メチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基のいずれかであり、R₃、R₄はそれぞれ独立にメチル基、エチル基又はメトキシ基である場合の化合物が好ましい。更に好ましくはR₁、R₂の両者が水素原子の場合の化合物である。その場合の好ましい化合物としては、R₃及びR₄の両者がメチル基またはエチル基である化合物をあげることができ、R₃及びR₄の両者がメチル基である化合物が最も好ましい。式（4）のR₅はアミノ基またはヒドロキシ基を表し、アミノ基が好ましい。R₅の置換位置としては、-NHCO

一基に対してパラ位が特に好ましい。Aが式(2)、Bが式(4)、nが1である染料群の代表例を遊離酸の形で以下にあげる。

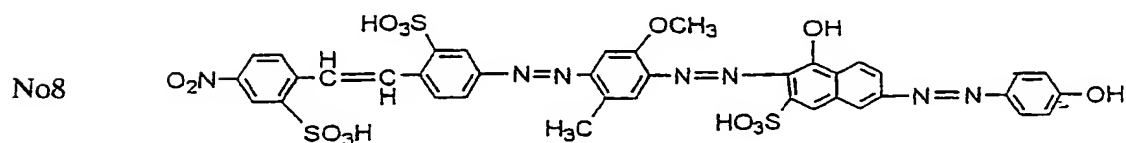
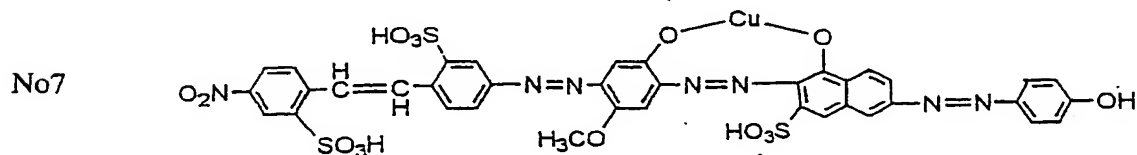
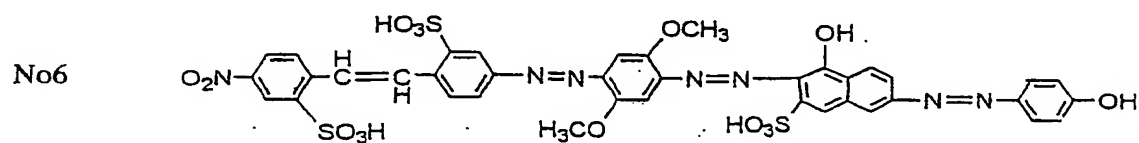


また、本発明で使用する式(1)で表される水溶性染料のうち、式(1)において、Aが式(3)、Bが式(5)、nが0または1である染料群では、式(3)のXはニトロ基またはアミノ基を表し、ニトロ基が好ましい。R₁、R₂、R₃、R₄はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基を表し、R₁、R₂がそれぞれメチル基、メトキシ基又はアセチルアミノ基で、nは0の化合物が好ましく、R₁がメチル基又はメトキシ基、R₂がメトキシ基である化合物はより好ましい。またR₁、R₂の両者がメトキ

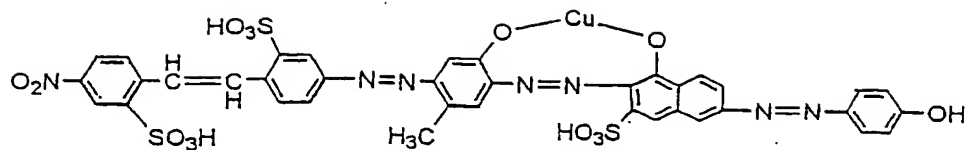
シ基である化合物は特に好ましい。式(5)の R_6 は水素原子、ヒドロキシ基、無置換もしくは置換されたアミノ基、メチル基、エチル基、メトキシ基、またはエトキシ基を表し、ヒドロキシ基が好ましい。式(5)の R_7 は水素原子、ヒドロキシ基、無置換もしくは置換されたアミノ基、メチル基、エチル基、メトキシ基、またはエトキシ基を表し、水素原子、ヒドロキシ基、カルバモイル基が好ましく、水素原子またはヒドロキシ基がより好ましい。 R_6 、 R_7 において、置換されたアミノ基としては、例えばメチルアミノ基等の低級アルキルアミノ基、カルバモイルアミノ基、又はアセチルアミノ基等の低級アシルアミノ基等があげられる。 R_7 の置換位置としてはアゾ基に対してオルト位が好ましい。

なお、本発明において「低級」という語は炭素数1～5、より好ましくは炭素数1～3のものを意味する。

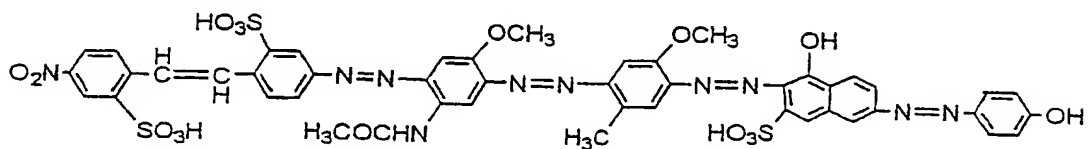
次に本発明で使用する、式(1)で表される水溶性染料のうち、Aが式(3)、Bが式(5)、 n が0または1である染料群の代表例を遊離酸の形で以下にあげる。



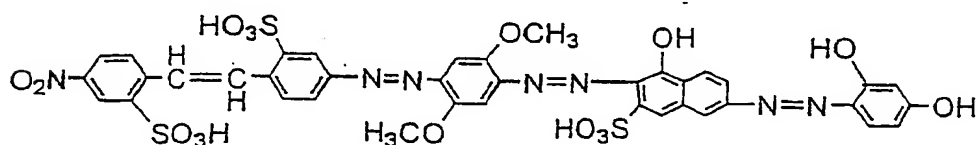
No9



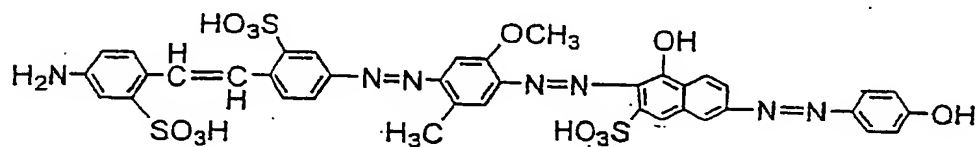
No10



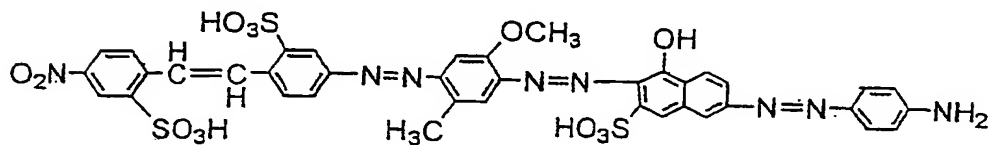
No11



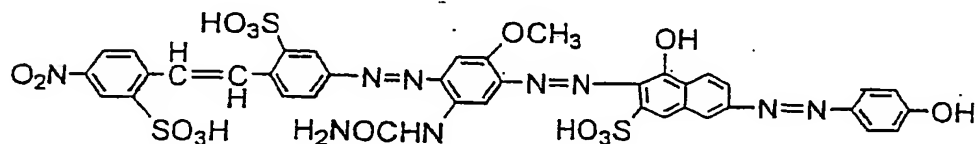
No12



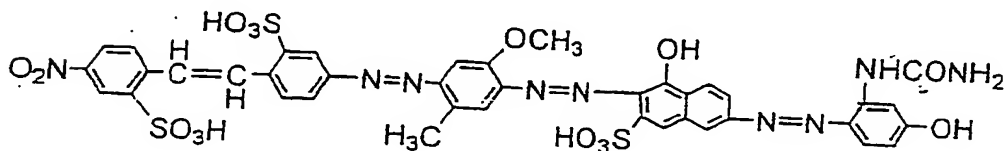
No13



No14



No15



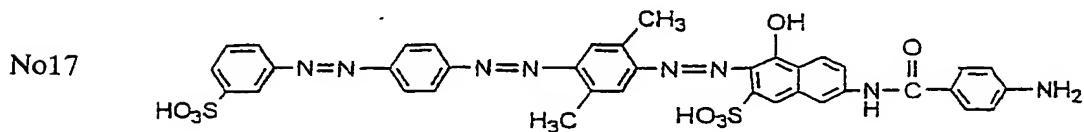
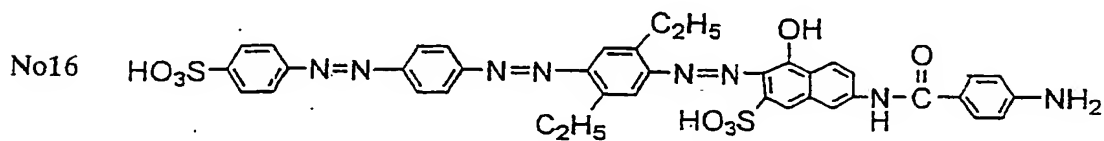
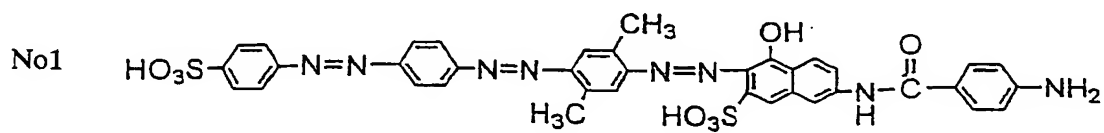
次に本発明の緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用偏光板に使用される

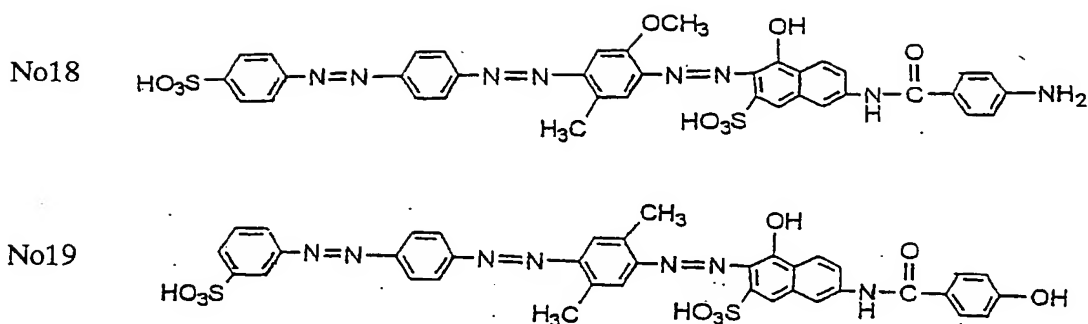
水溶性染料について説明する。

本発明において緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用に使用される上記水溶性染料は二色性分子として使用されるものであり、該水溶性染料としては、前記式(6)で表される水溶性染料があげられ、かつ極大吸収波長(λ_{max})が520nm以上580nm未満である水溶性染料であれば、何れも使用することができ、遊離酸の他、塩となっていて良い。塩としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、エタノールアミン塩、アルキルアミン塩等があげられるが、ナトリウム原子が好ましい。

上記式(6)で表される水溶性染料は、 R_{12} が水素原子である場合を除けば、前記式(1)の染料において、Aが式(2)で表される基であり、Bが式(4)で表される基であり、nが1であり、極大吸収波長(λ_{max})が520nm以上580nm未満である場合に該当する染料であり、式(1)の項で記載したことはこの式(6)の化合物にもそのまま適用できる。

次に本発明で使用する式(6)で表される水溶性染料の代表例を遊離酸の形で次にあげる。





本発明で使用される式（１）で表される水溶性染料若しくはこの銅錯塩染料、又は、式（６）で表される水溶性染料は何れも通常のアゾ染料の製法に従い、公知のジアゾ化、カップリング、必要に応じて銅錯塩化を行うことにより、容易に製造できる。具体的な製造方法としては、式（１）において、Ａが式（２）、Ｂが式（４）、 n が１である染料群と、Ａが式（３）、Ｂが式（５）、 n が０または１である染料群の２方法がある。以下にそれらの方法についてより詳しく説明をする。

（Ｉ）前記式（１）において、Ａが式（２）、Ｂが式（４）、 n が１である染料群の製造方法：

式（２）の１個のスルホン酸基で置換されたアニリン類をジアゾ化し、置換基を有していてもよいアニリン類と１次カップリングさせ、モノアゾアミノ化合物を得る。次いで、このモノアゾアミノ化合物をジアゾ化し、置換基を有していてもよいアニリン類と２次カップリングさせ、ジスアゾアミノ化合物を得る。このジスアゾアミノ化合物をジアゾ化し、目的化合物に対応するナフトール類、即ち、ベンゾイル基のフェニル核が１個のアミノ基またはヒドロキシ基で置換された N -ベンゾイル J 酸とアルカリ性で３次カップリングさせることにより式（１）で表される水溶性染料が得られる。さらに硫酸銅等を用いて常法により銅錯塩化すれば式（１）で表される水溶性染料の銅錯塩化物が得られる。

Ａが式（２）、Ｂが式（４）、 n が１である染料群の出発原料は、１個のスルホン酸基で置換されアニリン類であり、そのアニリン類としては、例えばスルファニル酸、メタニル酸、オルタニル酸が挙げられる。

１次および２次カップリング成分である、置換基を有していてもよいアニリン

類における置換基としては、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基があげられる。これらの置換基はアニリン類のフェニル基上に1つまたは2つ有していても良い。その結合位置は、アミノ基に対して、置換基が1つの場合は2位又は3位の何れかであり、置換基が2つの場合は2位と5位が好ましい。置換基を有していてもよいアニリン類としては、例えばアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、2,5-ジメチルアニリン、2,5-ジエチルアニリン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、2-メトキシ-5-メチルアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン、等が挙げられる。これらのアニリン類はアミノ基が保護されていても良い。

保護基としては、例えばその ω -メタンスルホン酸基があげられる。1次カップリングに使用するアニリン類と2次カップリングに使用するアニリン類は同じであっても異なっても良い。

3次カップリング成分である、ベンゾイル基が1個のアミノ基またはヒドロキシ基で置換されたナフトール類であるN-ベンゾイルJ酸としては、N-(4'-アミノベンゾイル)J酸、N-(2'-アミノベンゾイル)J酸、N-(4'-ヒドロキシベンゾイル)J酸、N-(2'-ヒドロキシベンゾイル)J酸が挙げられる。これらの、ベンゾイル基が1個のアミノ基またはヒドロキシ基で置換されたN-ベンゾイルJ酸は、J酸を公知の方法で、ニトロ基で置換された塩化ベンゾイルを用いてベンゾイル化した後、公知の方法によりニトロ化物を還元すれば、R₅がアミノ基である化合物が得られる。また公知の方法によりR₅がヒドロキシ基であるN-ベンゾイルJ酸とすることもできる。

また、前記式(6)で表される水溶性染料も上記した製造方法と同様に、通常のアゾ染料の製法に従い、公知のジアゾ化、カップリング法で容易に製造でき、式(6)の水溶性染料が得られる。

(II) Aが式(3)、Bが式(5)、nが0または1である染料群の製造方法：

式(3)のXがニトロ基である、4-ニトロ-4'-アミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウムをジアゾ化し、置換基を有していてもよいアニリン類

と一次カップリングさせ、モノアゾアミノ化合物を得る。次いで、このモノアゾアミノ化合物をジアゾ化し、置換基を有していてもよいアニリン類と2次カップリングさせ、ジスアゾアミノ化合物を得る。このジスアゾアミノ化合物をジアゾ化し、式(5)で表されるアゾ基で、置換されたナフトール類とアルカリ性で3次カップリングさせることにより、 n が1である式(1)で表される水溶性染料が得られる。 n が0である水溶性染料は、上記モノアゾアミノ化合物のジアゾ化物と、式(5)で表されるアゾ基で、置換されたナフトール類とアルカリ性で2次カップリングさせることにより、 n が0であり、 X がニトロ基である式(1)で表される水溶性染料が得られる。

X がアミノ基である式(1)で表される水溶性染料は、上記で得られた X がニトロ基である式(1)で表される水溶性染料のニトロ基をアミノ基とすることによって得ることができる。該ニトロ基をアミノ基とするには、ニトロ基を硫化ナトリウム等を用いて還元すればよい。

また、式(1)で表される水溶性染料の銅錯塩化物(銅錯塩染料)は、上記で得られた水溶性染料を、硫酸銅等を用いて常法により銅錯塩化することにより得ることができる。

A が式(3)の時の出発原料は、通常4-ニトロ-4'-アミノスチルベン-2、2'-ジスルホン酸ナトリウムである。

1次および2次カップリング成分である、置換基を有していてもよいアニリン類における置換基としては、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基があげられる。該アニリン類は、これらの置換基をアニリン類のフェニル基上に1つまたは2つ有していても良い。その結合位置は、アミノ基に対して、置換基が1つのときは2位又は3位であり、置換基が2つのときは2位と5位が好ましい。置換基を有していてもよいアニリン類としては、例えばアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、2、5-ジメチルアニリン、2、5-ジエチルアニリン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、2-メトキシ-5-メチルアニリン、2、5-ジメトキシアニリン、2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン等が挙げられる。これらのアニリン類はアミノ基が保護されていても良い。

保護基としては、例えばそのω-メタンスルホン酸基があげられる。1次カップリングに使用するアニリン類と2次カップリングに使用するアニリン類は同じであっても異なっているとも良い。

上記方法における最終のカップリング工程で使用する式、(5)で表されるアゾ基で置換されたナフトール類としては、6-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(2'、4'-ジヒドロキシフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(2'-アセチルアミノ-4'-ヒドロキシフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(4'-アミノフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(4'-Nメチルアミノフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール等があげられる。これらの式(5)で表されるアゾ基で置換されたナフトール類はJ酸を公知の方法で、トシル化した後ジアゾ化し、フェノール類またはアニリン類とカップリングした後、脱トシル化すれば得られる。また、Aが式(3)、Bが式(5)、nが0または1である染料群は上記方法において、式(5)で表されるアゾ基で置換されたナフトール類を使用する代わりに、J酸を用いてカップリングした後、J酸のアミノ基を常法により式(5)のアゾ基にしても良い。即ち、該カップリングしたJ酸のアミノ基をジアゾ化し、R₆、R₇で示される置換基を有するフェノール類またはアニリン類とカップリングして得ることもできる。

上記製造方法において、ジアゾ化工程はジアゾ成分の塩酸、硫酸などの鉱酸水溶液またはけん濁液に亜硝酸ナトリウムなどの亜硝酸塩を混合するという順法によるか、あるいはジアゾ成分の中性もしくは弱アルカリ性の水溶液に亜硝酸塩を加えておき、これと鉱酸を混合するという逆法によって行われる。ジアゾ化の温度は、-10~40℃が適当である。また、アニリン類とのカップリング工程は塩酸、酢酸などの酸性水溶液と上記ジアゾ液を混合し、温度が-10~40℃でPH2~7の酸性条件で行われる。

カップリングして得られたモノアゾ化合物及びジスアゾ化合物はそのままあるいは酸析や塩析により析出させ濾過して取り出すか、溶液またはけん濁液のまま次の工程へ進むこともできる。ジアゾニウム塩が難溶性でけん濁液となっている場合は濾過してプレスケーキとして次のジアゾ化工程で使うこともできる。

モノアゾアミノ化合物または、ジスアゾアミノ化合物のジアゾ化物と、式(4)または式(5)で表される基が結合したナフトール類との2次または3次カップリング反応は、温度が $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ で $\text{PH } 7 \sim 10$ のアルカリ性条件で行われる。反応終了後、塩析により析出させ濾過して取り出す。さらに銅錯塩化物とするには、その水溶液を、例えばアンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の存在下に硫酸銅、塩化銅と $95 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で反応させ、塩析等により析出させ濾過して取り出せばよい。また精製が必要な場合には、塩析を繰り返すかまたは有機溶媒を使用して水中から析出させればよい。

有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類等の水溶性有機溶媒があげられる。

また、本発明の偏光膜又は偏光板には、式(1)で表される水溶性染料若しくはその銅錯塩染料又は式(6)で表される水溶性染料は単独で使用される他に、必要に応じて他の有機染料を一種以上併用してもよく、併用する有機染料に特に制限はないが、本発明の水溶性染料またはその銅錯塩染料の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する染料であって二色性の高いものが好ましい。例えば、シー・アイ・ダイレクト・イエロー12、シー・アイ・ダイレクト・イエロー28、シー・アイ・ダイレクト・イエロー44、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ26、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ107、シー・アイ・ダイレクト・レッド 2、シー・アイ・ダイレクト・レッド 31、シー・アイ・ダイレクト・レッド 79、シー・アイ・ダイレクト・レッド 81、シー・アイ・ダイレクト・レッド 247、シー・アイ・ダイレクト・グリーン80、シー・アイ・ダイレクト・グリーン59および特開昭59-145255号、特開昭60-156759号、特開平3-12606号、特開平11-218610号の各公報に記載された染料等が挙げられ、これらの色素は遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として用いられる。

必要に応じて、他の有機染料を併用する場合、その配合割合は特に限定されるものではないが、一般的には、式(1)で表される水溶性染料若しくはその銅錯塩染料又は式(6)で表される水溶性染料の質量を基準として、その他の有機染

料の合計で通常 0.1 ~ 10 部の範囲で用いるのが好ましい。

本発明の偏光膜又は本発明の緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用偏光板に使用される偏光膜は、式 (1) で表される水溶性染料若しくはその銅錯塩染料又は式 (6) で表される水溶性染料を、必要に応じて他の有機染料と共に、偏光膜材料である高分子フィルムに公知の方法で含有せしめることにより、各種の色相及び中性色を有する偏光膜を製造することができる。得られた偏光膜は、保護膜をつけ偏光板として、必要に応じて保護層又は AR 層及び支持体等をつけ、液晶プロジェクタ、電卓、時計、ノートパソコン、ワープロ、液晶テレビ、カーナビゲーション及び屋内外の計測器や表示器等に使用される。

本発明の偏光膜に使用する基材（高分子フィルム）は、ポリビニルアルコール系基材が良く、ポリビニルアルコール系基材としてはポリビニアルコールまたはその誘導体、及びこれらのいずれかをエチレン、プロピレンのようなオレフィンや、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸などで変性したもの等が挙げられる。なかでも、ポリビニアルコールまたはその誘導体からなるフィルムが、染料の吸着性および配向性の点から、好適に用いられる。

このような高分子フィルムに、式 (1) で表される水溶性染料若しくはその銅錯塩染料および式 (6) で表される水溶性染料を含有せしめるにあたっては、通常、高分子フィルムを染色する方法が採用される。染色は、例えば次のように行われる。まず、水溶性染料を水に溶解して染浴を調整する。染浴中の染料濃度は特に制限されないが、通常は 0.001 ~ 10 重量%程度の範囲から選択される。また、必要により染色助剤を用いてもよく、例えば、芒硝を 0.1 ~ 10 重量%程度の濃度で用いるのが好適である。このようにして調整した染浴に高分子フィルムを浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは 40 ~ 80℃程度である。

水溶性染料（二色性色素）の配向は、染色された高分子フィルムを延伸することによって行われる。延伸する方法としては、例えば湿式法、乾式法など、公知のいずれの方法を用いてもよい。高分子フィルムの延伸は、場合により、染色の前に行ってもよい。この場合には、染色の時点で水溶性染料の配向が行われる。水溶性染料を含有・配向せしめた高分子フィルムは、必要に応じて公知の方法に

よりホウ酸処理などの後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線透過率および偏光度を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理の条件は、用いる高分子フィルムの種類や用いる染料の種類によって異なるが、一般的にはホウ酸水溶液のホウ酸濃度を 0.1～1.5 重量%、好ましくは 1～10 重量%の範囲とし、処理は 30～80℃、好ましくは 40～75℃の温度範囲で行われる。更に必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液で、フィックス処理を併せて行ってもよい。

このようにして得られた染料系偏光膜は、その片面または両面に、光学的透明性および機械的強度に優れる保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保護膜を形成する材料は、従来から使用されているものでよく、例えば、セルロースアセテート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン／六フッ化プロピレン系共重合体のようなフッ素系フィルム、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂またはポリアミド系樹脂からなるフィルムが用いられる。

本発明の偏光板の表面には、さらに透明な保護層を設けても良い。保護層としては、例えばアクリル系やポリシロキサン系のハードコート層やウレタン系の保護層等があげられる。また、単板光透過率をより向上させるために、この保護層の上に AR（反射防止）層を設けることが好ましい。AR 層として、例えば二酸化珪素、酸化チタン等の物質を蒸着またはスッパッタリング処理によって形成することができ、またフッ素系物質を薄く塗布することにより形成することができる。なお、偏光板に位相差板を貼付した楕円偏光板も本発明で言う偏光板に含まれる。

このように構成した偏光板は中性色を有し、可視光領域、特に 400～700 nm の波長領域において直交位の色もれがなく、偏光性能に優れ、さらに高温、高温状態でも変色や偏光性能の低下を起こさず、可視光領域における直交位での光もれが少ないという特徴を有する。

本発明における緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用偏光板には、二色性分子として、式（6）で表され、かつ極大吸収波長（ λ_{max} ）が 520 nm 以上 580 nm 未満である水溶性染料を必要に応じて更に前記の他の有機染料と共に、含有する偏光膜を有するものである。また、本発明の緑色チャンネル用で

ある液晶プロジェクタ用偏光板に使用される偏光膜も、前記の本発明の偏光膜の製造法の箇所記載した方法で製造され、さらに保護膜を付け偏光板とし、必要に応じて保護層又はAR層及び支持体等をつけ、緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用偏光板として用いられる。

なお、ここでの極大吸収波長 (λ_{max}) とは、上記式 (6) で表される二色性染料で染色された2枚の偏光板をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態 (直交位) での極大吸収波長のことである。

液晶プロジェクタ用偏光板の緑色チャンネル用としては、該偏光板の500～580nmにおける、単板平均光透過率が39%以上、直交位の平均光透過率が0.4%以下で、630～780nmにおける直交位の平均光透過率が60%以上であることが好ましく、より好ましくは該偏光板の500～580nmにおける単板平均光透過率が41%以上、直交位の平均光透過率が0.3%以下、より好ましくは0.2%以下で、630～780nmにおける直交位の平均光透過率が70%以上である。さらに好ましくは、該偏光板の500～580nmにおける単板平均光透過率が42%以上、直交位の平均光透過率が0.1%以下で、630～780nmにおける直交位の平均光透過率が80%以上である。このような偏光板は、自然光下では赤色であり、カラー偏光板と呼ばれる。本発明の緑色チャンネル用カラー偏光板は上記のように明るさと優れた偏光性能を有するものである。

本発明の液晶プロジェクタ用偏光板は、偏光膜と保護層からなる偏光板に、更に前記AR層を設け、AR層付偏光板としても良い。また、偏光膜と保護膜からなる偏光板又はAR層付偏光板に、透明ガラス板等の支持体をつけて支持体付き偏光板としてもよい。

なお、単板平均光透過率は、AR層及び透明ガラス板等の支持体のついていない一枚の偏光板 (以下単に偏光板と言うときは同様な意味で使用する) に自然光を入射したときの特定波長領域における光線透過率の平均値である。直交位の平均光透過率は、配向方向を直交位に配した二枚の偏光板に自然光を入射したときの特定波長領域における光線透過率の平均値である。

本発明の液晶プロジェクタ用偏光板は、偏光板を透明ガラス板などの支持体に

貼付した支持体付偏光板が好ましい。また、A R層付き偏光板を支持体に貼付したA R層及び支持体付偏光板はより好ましい。

本発明の液晶プロジェクタ用偏光板は、通常支持体付偏光板として使用される。支持体は偏光板を貼付するため、平面部を有しているものが好ましく、また光学用途であるため、ガラス成形品が好ましい。ガラス成形品としては、例えばガラス板、レンズ、プリズム（例えば三角プリズム、キュービックプリズム）等があげられる。レンズに偏光板を貼付したものは液晶プロジェクタにおいて偏光板付のコンデンサレンズとして利用し得る。また、プリズムに偏光板を貼付したものは液晶プロジェクタにおいて偏光板付きの偏光ビームスプリッタや偏光板付ダイクロミックプリズムとして利用し得る。また、液晶セルに貼付してもよい。ガラスの材質としては、例えばソーダガラス、ホウ珪酸ガラス、サファイヤガラス等の無機系のガラスやアクリル、ポリカーボネート等の有機系のガラス等があげられるが無機系のガラスが好ましい。ガラス板の厚さや大きさは所望のサイズでよい。また、ガラス付き偏光板には、単板光透過率をより向上させるために、そのガラス面または偏光板面の一方もしくは双方の面にA R層を設けることが好ましい。

液晶プロジェクタ用支持体付偏光板を製造するには、例えば支持体平面部に透明な接着（粘着）剤を塗布し、ついでこの塗布面に本発明の偏光板を貼付すればよい。また、偏光板に透明な接着（粘着）剤を塗布し、ついでこの塗布面に支持体を貼付してもよい。ここで使用する接着（粘着）剤は、例えばアクリル酸エステル系のものが好ましい。尚、偏光板として楕円偏光板を使用する場合、位相差板側を支持体側に貼付するのが通常であるが、偏光板側をガラス成形品に貼付してもよい。

本発明の偏光板を用いたカラー液晶プロジェクタは上記偏光板、より好ましくは上記の支持体付カラー偏光板、を緑色チャンネル部に配置したものである。光入射側偏光板は強度の光にさらされる。このため、その温度が高くなる。通常の液晶表示素子のように、液晶セルと光入射側偏光板が密着していると、光入射側偏光板の熱が液晶セルに伝達し、液晶セル内の液晶がN I点（相転移温度 Nematic-Isotropic Phase Transition Point）を越えて、表示できなくなってしまう。こ

れを避けるため、液晶セルと光入射側偏光板とを離間して配置し、冷却ファン等により空気やガスを循環させて、液晶セルの過熱を防止する（水冷方式でもよい）。

即ち、本発明の偏光板を用いたカラー液晶プロジェクタでは、緑色チャンネル部の液晶セルの入射側または出射側のいずれか一方もしくは双方に本発明の偏光板が配置される。該偏光板は液晶セルに接触していても、接触していなくてもよいが、耐久性の観点からすると接触していないほうが好ましい。光源の後ろにPBS（ポーラライジングビームスプリッター）を使用したシステムにおいては、入射側の偏光板として沃素系の偏光板を使用してもよく、また本発明の偏光板を使用してもよい。出射側において、偏光板が液晶セルに接触している場合、液晶セルを支持体とした本発明の偏光板を使用することができる。偏光板が液晶セルに接触していない場合、液晶セル以外の支持体を使用した本発明の偏光板を使用することが好ましい。また、耐久性の観点からすると、液晶セルの入射側または出射側のいずれにも本発明の偏光板が配置されることが好ましく、さらに本発明の偏光板の偏光板面を液晶セル側に、支持体面を光源側に配置することが好ましい。なお、液晶セルの入射側とは、光源側のことであり、反対側を出射側という。

本発明の偏光板を用いたカラー液晶プロジェクタでは、紫外線カットフィルタを光源と上記入射側の支持体付偏光板の間に配置したものが好ましい。また、使用する液晶セルは、例えばアクティブマトリクス型で、電極及びTFTが形成された透明基板と対向電極が形成された透明基板との間に液晶を封入して形成されるものが好ましい。メタルハライドランプ等の光源から放射された光は、紫外線カットフィルタを通過し、3原色に分離した後、緑色光は、本発明の緑色チャンネル用支持体付カラー偏光板を通過し、ついで他の2原色と合体し、投射レンズにより拡大されてスクリーンに投影される。

このように構成したカラー液晶プロジェクタの緑色チャンネル用偏光板は、吸収波長領域500～580nmにおいて、単板平均光透過率が41%以上、直交位の平均光透過率が0.2以下という、明るさと偏光性能に優れた緑色チャンネル用カラー偏光板を得ることができる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本発明をなんら限定するものではない。例中にある％および部は、特にことわらないかぎり質量基準である。

合成例 1 化合物 No. 1 及び No. 16 の合成

(a) 4-アミノアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム 29.9 部を水 600 部に加え 70℃として溶解する。冷却し 30℃以下で、35%塩酸 32 部を加え、次に亜硝酸ナトリウム 6.9 部を加え、25～28℃で 2 時間攪拌する。そこへ 2,5-ジメチルアニリン 12.1 部を加え、25～30℃で 2 時間攪拌したのち、炭酸ナトリウムを加えて pH 3 とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過して、ジスアゾ化合物を得る。得られたジスアゾ化合物を水 600 部に分散させたのち、35%塩酸 32 部を、次に亜硝酸ナトリウム 6.9 部を加え、25～30℃で 2 時間攪拌してジアゾ化する。

一方、N-(4'-アミノベンゾイル)J 酸 35.8 部を水 250 部に加え、炭酸ナトリウムで弱アルカリ性として溶解し、この液に先に得られたジスアゾ化合物のジアゾ化物を中性～弱アルカリ性を保って注入し、攪拌して、カップリング反応を完結させる。塩化ナトリウムで塩析し、濾過して化合物 No. 1 のトリスアゾ化合物の水溶性染料 (Na 塩) を得た。

(b) なお、本実施例において、2,5-ジメチルアニリンに代えて、2,5-ジエチルアニリンを用いることにより、化合物 No. 16 の水溶性染料 (Na 塩) を得た。

合成例 2 化合物 No. 2 の合成

スルファニル酸 17.3 部を水 500 部に加え、水酸化ナトリウムで溶解する。冷却し 10℃以下で、35%塩酸 32 部を加え、次に亜硝酸ナトリウム 6.9 部を加え、5～10℃で 1 時間攪拌する。そこへ希塩酸水に溶解した P-クレシジン 13.7 部を加え、10～15℃で攪拌しながら、炭酸ナトリウムを加えて pH 3 とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過して、モノアゾ化

合物を得る。得られたモノアゾ化合物を水 600 部に分散させたのち、35%塩酸 32 部を、次に亜硝酸ナトリウム 6.9 部を加え、25~30℃で 2 時間攪拌する。そこへ希塩酸水に溶解した 2,5-ジメトキシアニリン 15.3 部を加え、20~30℃で攪拌しながら、炭酸ナトリウムを加えて pH 3 とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過して、ジスアゾ化合物を得る。得られたジスアゾ化合物を水 600 部に分散させたのち、35%塩酸 32 部を、次に亜硝酸ナトリウム 6.9 部を加え、25~30℃で 2 時間攪拌してジアゾ化する。

一方、N-(4'-アミノベンゾイル)J 酸 35.8 部を水 250 部に加え、炭酸ナトリウムで弱アルカリ性として溶解し、この液に先に得られたジスアゾ化合物のジアゾ化物を中性~弱アルカリ性を保って注入し、攪拌して、カップリング反応を完結させる。塩化ナトリウムで塩析し、濾過して化合物 No. 2 のトリスアゾ化合物の水溶性染料 (Na 塩) を得た。

合成例 3 化合物 No. 3 の合成

合成例 2 で得られた化合物 40 部を水 500 部に分散させ、結晶硫酸銅 15 部およびモノエタノールアミン 15 部を加えて 95℃に加熱し、10 時間反応させる。反応液に塩化ナトリウムを加えて塩析し、濾過して、化合物 No. 3 の銅錯塩染料 (Na 塩) を得た。

合成例 4 化合物 No. 6 の合成

4-ニトロ-4'-アミノスチルベン-2、2'-ジスルホン酸ナトリウム 44.4 部を水 600 部に加え 70℃として溶解する。冷却し 30℃以下で、35%塩酸 32 部を加え、次に亜硝酸ナトリウム 6.9 部を加え、25~30℃で 2 時間攪拌する。そこへ 2,5-ジメトキシアニリン 15.3 部を加え、25~30℃で 2 時間攪拌したのち、炭酸ナトリウムを加えて pH 3 とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過して、モノアゾ化合物を得る。得られたモノアゾ化合物を水 600 部に分散させたのち、35%塩酸 32 部を、次に亜硝酸ナトリウム 6.9 部を加え、25~30℃で 2 時間攪拌してジアゾ化し、モノアゾジアゾ反応液を得る。

一方、J酸24.0部を水250部に分散させ、水酸化ナトリウム12部を加えて溶解し、塩化トシル19部を加えて35～40℃で1時間攪拌する。この液に35%塩酸42部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、10～15℃で2時間攪拌する。次いでフェノール9.4部を加えた後、水酸化ナトリウムを加えてPH9とし10～15℃で攪拌してカップリング反応を完結させる。この反応液に水酸化ナトリウム6部を加え、80℃で3時間攪拌して加水分解させる。20～30℃に冷却した後、35%塩酸を加えてPH7とし、次いで塩化ナトリウムを加えて塩析し、濾過してモノアゾ化合物である6-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトールを得る。このモノアゾ化合物を水300部に加え、水酸化ナトリウムを加えて溶解しておく。

先に得られたモノアゾジアゾ反応液を、モノアゾ化合物の溶解液に炭酸ナトリウムで弱アルカリ性を保ちながら加え、15～25℃で攪拌してカップリング反応を完結させる。反応液に塩化ナトリウムを加えて塩析し、濾過して化合物No. 6のトリシアゾ化合物の水溶性染料(Na塩)を得た。

合成例5 化合物No. 7の合成

合成例4で得られた化合物40部を水500部に分散させ、結晶硫酸銅15部およびモノエタノールアミン10部を加えて95℃に加熱し、10時間反応させる。反応液に塩化ナトリウムを加えて塩析し、濾過して、化合物No. 7の銅錯塩染料である水溶性染料(Na塩)を得た。

合成例6 化合物No. 8の合成

合成例4で用いた2,5-ジメトキシアニリンに変えてp-クレシジンを用いて化合物No. 8の水溶性染料(Na塩)を得た。

実施例1

合成例1で得られた化合物No. 1の染料の0.03%および芒硝0.1%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態

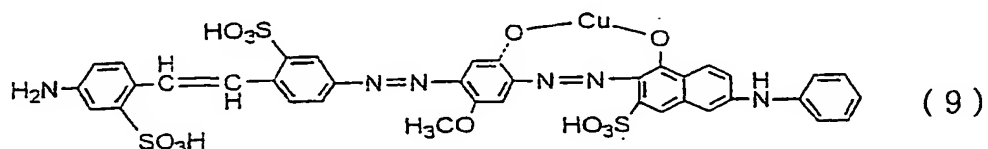
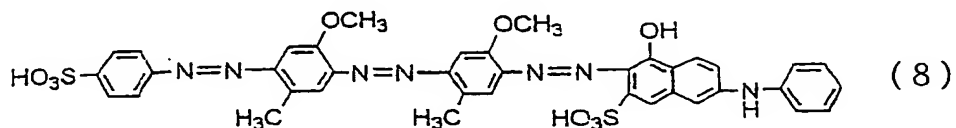
を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は、極大吸収波長 550 nm であり、この偏光膜は高い偏光度を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。

実施例 2

合成例 3 で得られた化合物 No. 3 の銅錯塩染料の 0.03 % および芒硝 0.1 % の濃度とした 45 °C の水溶液に、厚さ 75 μm のポリビニルアルコールを 4 分間浸漬した。このフィルムを 3 % ホウ酸水溶液中で 50 °C で 5 倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は、極大吸収波長 630 nm であり、この偏光膜は高い偏光度を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。

実施例 3

合成例 1 で得られた化合物 No. 1 の染料 0.04 %、シー・アイダイレクト・オレンジ 39 を 0.03 %、特開平 3-12606 号広報、実施例 1 において公開されている下記構造式 (8) で示される染料 0.04 %、特開昭 60-156759 号広報、実施例 38 において公開されている下記構造式 (9) で示される染料 0.03 % および芒硝を 0.1 % の濃度とした 45 °C の水溶液に、厚さ 75 μm のポリビニルアルコールを 4 分間浸漬した。このフィルムを 3 % ホウ酸水溶液中で 50 °C で 5 倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は中性色であり、高い偏光度を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。



実施例 4

合成例 1～3 で得られた、化合物 No. 1 の染料 0.03%、化合物 No. 2 の染料の 0.04%、化合物 No. 3 の染料の 0.04%、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 39 を 0.03%、および芒硝を 0.1% の濃度とした 45℃ の水溶液に、厚さ 75 μ m のポリビニルアルコールを 4 分間浸漬した。このフィルムを 3% ホウ酸水溶液中で 50℃ で 5 倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して中性色の偏光膜を得た。得られた偏光膜は、中性色であり、高い偏光度を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。

実施例 5

合成例 4 で得られた化合物 No. 6 の染料の 0.03% および芒硝 0.1% の濃度とした 45℃ の水溶液に、厚さ 75 μ m のポリビニルアルコールを 4 分間浸漬した。このフィルムを 3% ホウ酸水溶液中で 50℃ で 5 倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は、最大吸収波長 615 nm であり、この偏光膜は高い偏光度を有し、しかも、高温、高湿の状態でも長時間にわたる耐久性をしめした。

実施例 6

合成例 5 で得られた化合物 No. 7 の染料の 0.03% および芒硝 0.1% の濃度とした 45℃ の水溶液に、厚さ 75 μ m のポリビニルアルコールを 4 分間浸漬した。このフィルムを 3% ホウ酸水溶液中で 50℃ で 5 倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は、最大吸収波長 665 nm であり、この偏光膜は高い偏光度を有し、しかも、高温、高湿の状態でも長時間にわたる耐久性をしめした。

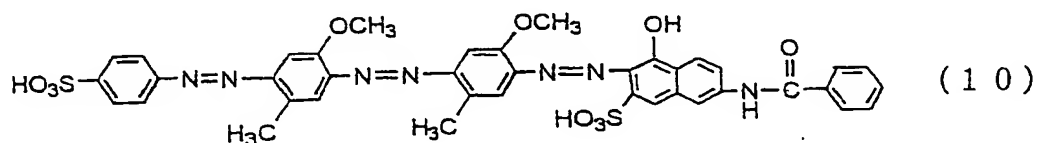
実施例 7

合成例 5 で得られた化合物 No. 7 の染料の 0.05%、合成例 6 で得られた化合物 No. 8 の染料の 0.04%、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 39 を 0.03%、シー・アイ・ダイレクト・レッド 81 を 0.03%、および芒硝を

0.1%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75 μ mのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は、中性色を示し、高い偏光度を有し、しかも、高温、高湿の状態でも長時間にわたる耐久性をしめした。

実施例 8

合成例5で得られた化合物N 0.7の染料0.05%、シー・アイダイレクト・オレンジ39を0.03%、シー・アイ・ダイレクト・レッド81を0.03%、特願平11-218610号明細書、実施例1に記載されている下記構造式(10)で示される染料0.04%、および芒硝を0.1%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75 μ mのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は、中性色を示し、高い偏光度を有し、しかも、高温、高湿の状態でも長時間にわたる耐久性をしめした。



実施例 9

合成例1で得られた化合物N o. 1の染料の0.03%および芒硝0.1%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75 μ mのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜の一方の面にTAC膜(膜厚80 μ m、商品名80UVTAC、富士写真フィルム社製)、他方の面に該TAC膜の片側に約10 μ mのUV(紫外線)硬化型ハードコート層を形成したフィルムをPVA系の接着剤を使用して貼付し、偏光板(カラー偏光板)を得た。この偏光板の片側にアクリル酸エステル系の粘着剤を付与して粘着層付カラー偏光板とし、さらにハードコート層の外側に真空蒸着によりAR(反射防止)

マルチコート加工を施し、30mm×40mmの大きさにカットし、同じ大きさの透明な片面AR層付きのガラス板に貼付して本発明のAR支持体付カラー偏光板（液晶プロジェクタ緑色チャンネル用）を得た。本実施例のカラー偏光板は、極大吸収波長（ λ_{max} ）が550nmであり、500～580nmにおける単板平均光透過率は42%、直交位の平均光透過率が0.2%以下で、630～780nmにおける直交位の平均光透過率が80%であった。

実施例 10

合成例1（b）で得られた化合物No. 1'6の染料を使用し、実施例9と同様な方法を用いて、偏光膜、カラー偏光板及びAR支持体付カラー偏光板（液晶プロジェクタ緑色チャンネル用）を順次作成した。本実施例のカラー偏光板は、極大吸収波長（ λ_{max} ）が550nmであり、500～580nmにおける単板平均光透過率は42%、直交位の平均光透過率が0.2%以下で、630～780nmにおける直交位の平均光透過率が80%であった。

実施例 11

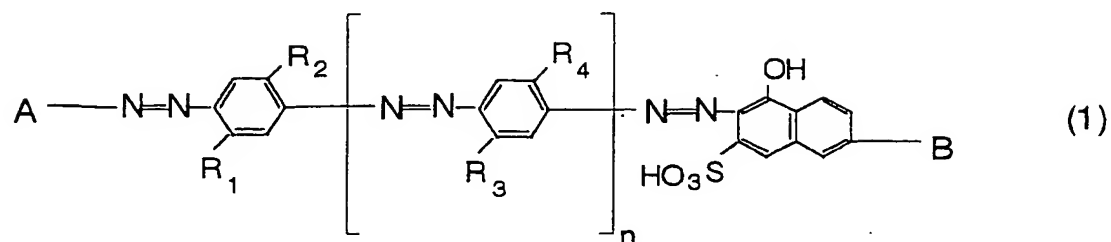
合成例1で得られた化合物No. 1の染料0.04%、シー・アイダイレクト・オレンジ39を0.02%を使用し、実施例9と同様な方法を用いて偏光膜、カラー偏光板及びAR支持体付カラー偏光板（液晶プロジェクタ緑色チャンネル用）を順次作成した。このカラー偏光板は、500～580nmにおける単板平均光透過率は42%、直交位の平均光透過率が0.2%以下で、630～780nmにおける直交位の平均光透過率が80%であった。

産業上の利用の可能性

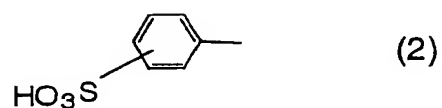
本発明の水溶性染料または銅錯塩化物を含有する偏光板は、ヨウ素を用いた偏光板に匹敵する高い偏光性能を有し、且つ耐久性にも優れるので、各種液晶表示体、なかでも高い偏光性能と耐久性を必要とする車載用途、液晶プロジェクタの緑色チャンネル用カラー偏光板および各種環境で用いられる工業計器類の表示用に好適である。

請 求 の 範 囲

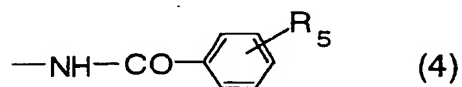
1. 偏光膜基材に、遊離酸の形で下記式 (1)



[式中、Aは下記式 (2)]

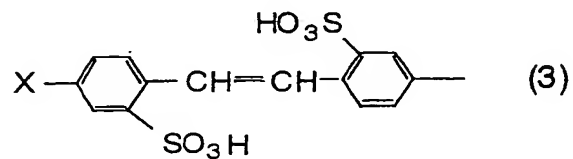


を表し、Aが式 (2) の時は、Bは下記式 (4)



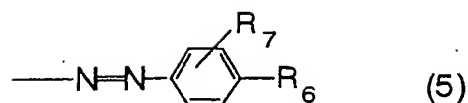
を表し、nは1である。式 (4) 中、R₅ はアミノ基またはヒドロキシ基を表す。

また、Aが下記式 (3)



{式 (3) 中、Xはニトロ基またはアミノ基を表す。}

を表し、Aが式 (3) の時は、Bは下記式 (5)



を表し、 n は0、または1である。{式(5)中、 R_6 は水素原子、ヒドロキシ基、無置換もしくは置換されたアミノ基、メチル基、エチル基、メトキシ基、またはエトキシ基を表し、 R_7 は水素原子、ヒドロキシ基、無置換もしくは置換されたアミノ基、メチル基、エチル基、メトキシ基、またはエトキシ基を表す。}

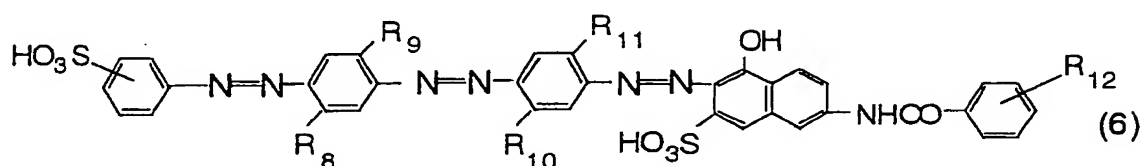
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は各々独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基を表す。但し、 n が1で、 A が式(2)、 B が式(4)の時は R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のすべてがメチル基もしくはメトキシ基の場合、及び R_1 、 R_3 がメチル基でかつ R_2 、 R_4 がメトキシ基の場合を除く。]

で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を含有することを特徴とするポリビニルアルコール系偏光膜。

2. 請求の範囲第1項に記載の式(1)で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を少なくとも1種以上及びそれ以外の有機染料を少なくとも1種以上有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のポリビニルアルコール系偏光膜。

3. 請求の範囲第1項又は第2項の何れか一項に記載のポリビニルアルコール系偏光膜表面に保護膜を有することを特徴とするポリビニルアルコール系偏光板。

4. 偏光膜基材に、遊離酸の形で下記式(6)



(式中、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} は各々独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基を表す。 R_{12} は水素原子、アミノ

基またはヒドロキシ基を表す。)

で表される水溶性染料で、かつ極大吸収波長 (λ_{max}) が 520 nm 以上 580 nm 未満である水溶性染料を含有することを特徴とする緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用ポリビニルアルコール用偏光膜。

5. 請求の範囲第4項に記載の式(6)で表される水溶性染料を少なくとも1種以上及びそれ以外の有機染料を少なくとも1種以上有することを特徴とする緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用ポリビニルアルコール用偏光膜。

6. 630 nm ~ 780 nm における直交位の平均光透過率が 60 % 以上である請求の範囲第4項または請求の範囲第5項に記載の緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用ポリビニルアルコール用偏光膜。

7. 請求の範囲第4項に記載のポリビニルアルコール系偏光膜表面に保護膜を有することを特徴とする緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用ポリビニルアルコール用偏光板。

8. 請求の範囲第7項に記載の偏光板を緑色チャンネル部に有するカラー液晶プロジェクタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02B5/30, G03B21/00, C09B31/20, C8L29/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02B5/30, G03B21/00, C09B31/20, C08L29/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Sinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS (CAM REGISTRY)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-259311, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 29 September, 1998 (29.09.98), Full text (Family: none)	1-8
PX	JP, 11-218610, A (Nippon Kayaku Co., Limited), 10 August, 1999 (10.08.99), Full text (Family: none)	1-8
Y	JP, 11-125815, A (Nippon Kayaku Co., Limited), 11 May, 1999 (11.05.99), Full text; all drawings (Family: none)	4-8
X	JP, 3-78703, A (Nippon Kayaku Co., Limited), 03 April, 1991 (03.04.91), Full text (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 October, 2000 (02.10.00)

Date of mailing of the international search report
10 October, 2000 (10.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04658

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Examiner's finding

The instant international application under PCT has been filed under the title of "POLARIZER COMPRISING DYE" with 8 claims of from claim 1 to claim 8. The examiner has found the number of invention of the instant application to be 8 and has issued a written order for the payment of the fee to be paid additionally in correspondence to the additional number of invention of 7.

2. Applicant's assertion

To the examiner's finding, the applicant has set forth an objection for the payment of the additional fee and asserts that claims 1 to 8 comply with the requirement of unity of invention and therefore the number of invention is 1.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet (1)

3. Judgement of collegial body

The unity of invention in the case of the instant international application under PCT has been examined as follows.

Hereinafter, for convenience' sake,
a material of the formula (1), wherein each of R_1 , R_2 , R_3 and R_4 represents independently a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a methoxy group, an ethoxy group or an acetyl amino group, which meets the condition that n is 1 and each of R_1 , R_2 , R_3 and R_4 is a methyl group or a methoxy group or that n is 1 and R_1 and R_3 are methyl groups and R_2 and R_4 are methoxy groups is referred to as (1)'; and a material of the formula (1), wherein each of R_1 , R_2 , R_3 and R_4 represents independently a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a methoxy group, an ethoxy group or an acetyl amino group, which is exclusive of a material of the formula (1) wherein n is 1 and each of R_1 , R_2 , R_3 and R_4 is a methyl group or a methoxy group, or n is 1 and R_1 and R_3 are methyl groups and R_2 and R_4 are methoxy groups is referred to as (1)";

further,
groups represented by the formulae (2) to (4) are referred to as (2) to (4);
"poly(vinyl alcohol)-based polarizing film" is referred to as "polarizing film";
a limitation "for the green channel of a liquid crystal projector" is referred to as "for green"; and
"and" is represented by "+".

According to the above, independent claim 1 involves the following alternatives 1 to 3 :

- 1 (1)" + (2) + (4) + polarizing film
- 2 (1)' + (3) + (5) + polarizing film
- 3 (1)" + (3) + (5) + polarizing film.

Similarly, independent claim 4 includes the following alternatives 4 and 5 :

- 4 (1)' + (2) + (4) + polarizing film + for green
- 5 (1)" + (2) + (4) + polarizing film + for green

Since "(1)' + (2) + (4) + polarizing film" is publicly known, (1)', (2), (4), polarizing film and a combination thereof are not "special technical features".

Under the aforementioned circumstances and taking the unity of invention of the instant international application under PCT into consideration, the number of invention of the application can be counted down as follows:

- 1) a first invention having first "special technical features" of "(1)" + (2) + (4) + polarizing film", which comprises the above alternatives 1 and 5 ,
- 2) a second invention having second "special technical features" of "(3) + (5) + polarizing film" , which comprises the above alternatives 2 and 3 ,
- 3) a third invention comprising the above alternatives 4 which do not have first or second "special technical features" .

Although the number of invention can be counted down in another way as follows:

- 1) a first invention having "(1)" + polarizing film" as common "special technical features", which comprises the alternatives 1 , 3 and 5 ,
 - 2) a second invention comprising the alternatives 2 which have no "special technical features" of themselves and no common "special technical features",
 - 3) a third invention comprising similar alternatives 4 ,
- it is not possible, in conclusion, to divide the application into inventions of a number less than three. The conclusion is the same also when dependent claims 2, 3, 5, 6 and 7 are taken into consideration.

Therefore, the instant international application does not comply with the requirement of unity of invention and involves three inventions.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/04658

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, G03B21/00, C09B31/20, C08L29/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/30, G03B21/00, C09B31/20, C08L29/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAS (CA, REGISTRY)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-259311, A (住友化学工業株式会社) 29. 9月. 1998 (29. 09. 98) 全文 (ファミリーなし)	1-8
PX	JP, 11-218610, A (日本化薬株式会社) 10. 8月. 1999 (10. 08. 99) 全文 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 10. 00

国際調査報告の発送日

10.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森内 正明

2V

9222

電話番号 03-3581-1101 内線 3269

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 11-125815, A (日本化薬株式会社) 11. 5月. 1999 (11. 05. 99) 全文、全図 (ファミリーなし)	4-8
X	JP, 3-78703, A (日本化薬株式会社) 3. 4月. 1991 (03. 04. 91) 全文 (ファミリーなし)	1-8

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. 審査官の認定

本件の国際出願は、「染料系偏光板」の名称で、請求の範囲 1 乃至 8 の 8 請求項で出願されたものであるところ、審査官は、本件の発明の数は 8 であると認定し、追加発明の数 7 に対応する追加手数料の納付を命じる、追加して納付すべき手数料の納付命令書を発した。

2. 出願人の主張

これに対して出願人は、追加手数料異議の申立をして、請求項 1 乃至 8 は発明の単一性の要件を満たし、本件の国際出願の発明の数は 1 である旨主張している。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第II欄の続き

3. 合議体の判断

そこで、本件の国際出願における発明の単一性について検討する。

便宜のため、今、

(1)式において、「 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 」は各々独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基を表す。但し、 n は1で、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、のすべてはメチル基もしくはメトキシ基であるもの、又は、 R_1 、 R_3 がメチル基でかつ R_2 、 R_4 がメトキシ基である」ものを(1)'と表記し、

(1)式において、「 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 」は各々独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基を表す。但し、 n が1で、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、のすべてがメチル基もしくはメトキシ基の場合、及び R_1 、 R_3 がメチル基でかつ R_2 、 R_4 がメトキシ基の場合を除く」ものを(1)''と表記する。

また、

(2)式乃至(4)式で表されるものを(2)乃至(4)と表記し、

「ポリビニールアルコール系偏光膜」を「偏光膜」と表記し、

「緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用」という限定を「緑用」と表記する。

さらに「及び」を「+」と表記とすれば、独立請求項1には、次の様に模式化される選択肢群①乃至③が含まれる。

- ① (1)''+(2)+(4)+偏光膜
- ② (1)'+(3)+(5)+偏光膜
- ③ (1)''+(3)+(5)+偏光膜

同様に、独立請求項4には、次の様に模式化される選択肢群④及び⑤が含まれる。

- ④ (1)'+(2)+(4)+偏光膜+緑用
- ⑤ (1)''+(2)+(4)+偏光膜+緑用

一方、「(1)'+(2)+(4)+偏光膜」は公知であるから、これら(1)'、(2)、(4)、偏光膜、及び、これらの組み合わせが「特別の技術的特徴」となることはない。

このような状況の下で、本件の国際出願の単一性を考慮すれば、以下の様に発明数を数えることができる。

1) 「(1)''+(2)+(4)+偏光膜」を第一の「特別の技術的特徴」と考えた選択肢群①及び選択肢群⑤からなる第一の発明

2) 「(3)+(5)+偏光膜」を第二の「特別の技術的特徴」と考えた選択肢群②及び選択肢群③からなる第二の発明

3) 第一及び第二の「特別の技術的特徴」を有さない選択肢群④からなる第三の発明

発明数は、他の分け方による数え方、すなわち、

1) 「(1)''+偏光膜」を共通の「特別の技術的特徴」とした選択肢群①、選択肢群③及び選択肢群⑤からなる第一の発明、並びに、

2) 当該「特別の技術的特徴」を持たずかつ互いに共通する「特別の技術的特徴」を持たない選択肢群②からなる第二の発明と、

3) 同様の選択肢群④からなる第三の発明

も存在するが、三発明よりも少ない発明に分けることはできない。このことは、従属請求項2、3、5、6及び7を考慮しても変わらない。

したがって、本件の国際出願は、発明の単一性を欠如し、3つの発明を含むものである。